

ЧЕТЫРЕХСТУПЕНЧАТЫЙ МЕХАНИЗМ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ. IV

Трактовка цепных реакций по Семенову и по четырехступенчатому механизму

П. Хун

Институт неорганической и аналитической химии университета Г. Сегед

(Поступило в редакцию 1-ое октября, 1962)

При кинетической характеристики цепных реакций четырехступенчатый метод учитывает и развитие цепей и последовательные периоды. В предыдущем периоде метод дает то же кинетическое представление что общая [теория Н. Н. Семенова]. Настоящая работа обсуждает вообще этот вопрос и иллюстрирует по примеру термического разложения одноокиси хлора.

В исследовании механизма цепных реакций советский академик Н. Н. Семенов [1] ввел метод, получивший чрезвычайно широкое применение. Семенов описывает скорость цепного процесса (w) с помощью следующего выражения:

$$w = \frac{n}{\tau}, \quad (1)$$

где n —число активных центров, τ —средний промежуток времени с момента образования активных центров до вступления их в реакцию. В таком аспекте, для знания протекания цепного процесса во времени, необходимо определить число активных центров как функцию времени. Последнее можно определить с помощью процессов, производящих и потребляющих активные центры, следующим образом. Если мы введем n_0 активных центров в сек. посредством какого-либо воздействия (например, химическая реакция или физический процесс, такой как облучение, возбуждение и. т. п.), то эти активные центры, сталкиваясь с молекулами реагирующего вещества, частично продолжают цепную реакцию, но наряду с этим возможно, что они кроме регенерации носителя цепи могут, в некоторой степени, создавать новый носитель цепи (разветвление цепи), и далее, сталкиваясь друг с другом или со стенками сосуда, активные центры частично перестают существовать (обрыв цепи). Изменение числа активных центров в единицу времени складывается из этих трех факторов:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + \text{число разветвлений/сек.} - \text{число обрыва цепей/сек.} \quad (2)$$

В зависимости от того, что какой химический процесс мы предполагаем для реакций разветвления и обрыва цепей, вышеуказанное дифференциальное уравнение, по отношению к n , имеет различный вид. Основная концепция Семенова состоит в том, что он считает эти две реакции, по отношению к активным центрам, моно- или бимолекулярными реакциями, и в связи с этим, и число разветвлений в сек. и число обрывов цепи в сек. дается членом первого или второго порядка по отношению к n . Так, возможности развития цепи во времени даются следующими уравнениями:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn - gn = n_0 + (f - g)n, \quad (3)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn - gn^2, \quad (4)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn^2 - gn, \quad (5)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + fn^2 - gn^2 = n_0 + (f - g)n^2, \quad (6)$$

в зависимости от того, что какого порядка реакция разветвления, первого (3 и 4) или второго (5 и 6) или от того, что какого порядка реакция обрыва цепи, по отношению к n , первого (3 и 5) или второго (4 и 6). Здесь f и g -константы скоростей реакций разветвления и обрыва, соответственно. Решение этих уравнений можно дать в следующем виде: в случае (3)

$$n = \frac{n_0}{f - g} (e^{(f - g)t} - 1), \quad (7)$$

в случае (4)

$$n = \frac{2n_0(e^{qt} - 1)}{(q - f)e^{qt} + (q + f)} = \frac{f}{2g} + \frac{q}{2g} \operatorname{tgh} \left(\frac{q}{2} t - \operatorname{area} \operatorname{tgh} \frac{f}{q} \right), \quad (8)$$

где

$$q = \sqrt{f^2 + 4gn_0}.$$

При решении уравнений (5) и (6) нужно различать два случая в зависимости от того, что выражение $g^2 - 4fn_0$ или $g - f$ а) > 0 б) < 0 .

В случае (5)

$$n = \frac{2n_0(e^{qt} - 1)}{(g + q)e^{qt} - (g - q)} = \frac{g}{2f} - \frac{q}{2f} \operatorname{cotgh} \left(\frac{q}{2} t + \operatorname{area} \operatorname{cotgh} \frac{g}{q} \right), \quad (9a)$$

где

$$q = \sqrt{g^2 - 4fn_0},$$

или же

$$n = \frac{g}{2f} + \frac{q}{2f} \operatorname{tg} \left(\frac{q}{2} t - \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{g}{q} \right), \quad (9b)$$

где

$$q = \sqrt{4fn_0 - g^2}.$$

Наконец решения уравнения (6):

$$n = \sqrt{\frac{n_0}{g-f}} \operatorname{tgh} \sqrt{n_0(g-f)} t, \quad (10a)$$

или

$$n = \sqrt{\frac{n_0}{f-g}} \operatorname{tg} \sqrt{n_0(f-g)} t. \quad (10b)$$

Из вышеуказанных уравнений дифференциальные уравнения (3) и (4), точнее, их решения (7) и (8) с успехом применялись в обсуждениях многочисленных химических процессов. Подобное применение уравнений (5), (6), (9) и (10) еще неизвестно, они приведены только для полноты схемы.

Золтаном Сабо [2] был дан другой метод анализа механизма цепных реакций, который в дальнейшем мы будем называть четырех-ступенчатым механизмом. Сущность этого метода заключается в следующем. С помощью какого-нибудь первичного процесса образуются активные частицы (таким же путем как в методе Семенова), которые сталкиваясь с молекулами реагирующего вещества или друг с другом, частично проводят цепной процесс, а частично приводят к обрыву цепей. Как среди реакций роста цепи, так и среди реакций обрыва и разветвления, существуют такие реакции, скорости которых имеют решающее значение в протекании всего процесса. А именно: а) если процесс идет последовательно в нескольких ступенях, тогда скорость самой медленной реакции определяет скорость всего процесса, б) если реакция протекает посредством параллельных процессов, тогда скорость самого быстрого из них определяет скорость всего процесса.

Согласно этой трактовки, скорость взаимодействия носителей цепи с реагирующим веществом пропорциональна концентрации этих двух партнеров и дается в следующем виде: $w = kcn$. Подобным же образом следует рассматривать реакцию разветвления, потому что разветвление имеет место вследствие столкновений активных центров с молекулами реагирующего вещества.

Реакцию обрыва тоже можно рассматривать как моно- или бимолекулярный процесс, который, в уравнении изменения числа активных центров, выражается линейным или квадратичным членом по отношению к n .

Процесс инициирования также может быть представлен в различных формах. Можно принять реакцию между молекулами реагирующего вещества либо моно- или бимолекулярной, либо же выбрать какой-то постоянный процесс возбуждения. Если константы скоростей этих реакций (инициирование, разветвление и обрыв цепи) обозначим соответственно k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , то по аналогии с вышеуказанными уравнениями (3)–(6) мы можем написать следующие уравнения:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + k_3 cn - k_4 n, \quad (11)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + k_3 cn - k_4 n^2, \quad (12)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + k_3 cn^2 - k_4 n, \quad (13)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + k_3 cn^2 - k_4 n^2, \quad (14)$$

где величина n_0 равна k_1 , если константа скорости инициирования не зависит от концентрации (например, возбуждение светом), или же равна $k_1 c$ или $k_1 c^2$, в зависимости от того, что по какой реакции образуются активные центры, моно- или бимолекулярной. Уравнение скорости процесса можно дать, с учетом процессов вызывающих расход исходного вещества, в следующем виде:

$$-\frac{dc}{dt} = n_0 + k_2 cn. \quad (15)$$

Согласно сказанному выше, в связи с уравнениями (3)–(6), для сравнения этих двух методов достаточно исследовать связь между уравнениями (3), (4) и (11), (12), т. е. рассмотреть их аналогию и различие. Прежде всего следует указать на то, что для таких реакций, в которых рост цепи происходит достаточно быстро¹, из уравнений (11) и (12) можно прийти точно к таким же заключениям, какие вытекают из рассмотрения уравнений (3) и (4). То есть, в таких случаях в дифференциальном уравнении описывающем изменение числа носителей цепи, константа k_1 ($k_1 c$, $k_1 c^2$) и „коэффициент скорости” $k_3 c$ тоже относительно мало меняется, в связи с этим можно, с достаточной точностью, дать число активных центров (по крайней мере в момент развертывания цепи) с помощью уравнений (7) и

¹ (Под этим следует понимать, что при относительно малом изменении концентрации реагирующего вещества (3–20%), число активных центров становится постоянным или же достигает максимального значения.)

(8), а именно: $f = k_3 c_0$, $g = k_4$, $n_0 = k_1 c_0$ или же $k_1 c_0^2$ (сравни уравнения (3), (4) или (11), (12)).

(Для применения этих уравнений нужно оговорить следующее; за величину c_0 целесообразно брать не начальную концентрацию, если мы хотим исследовать процесс до x %-го превращения, а величину меньшую начальной концентрации на $2/x$ %)

Значительно большее различие между уравнениями наблюдается в том случае, если мы исследуем процесс в последующем периоде, когда изменение концентрации реагирующего вещества значительно больше (20—80%). В этом случае трактовка Семенова не может точно отражать процесс, так как в его уравнениях (3)—(6) n_0 и f уже не являются постоянными величинами, а зависят от концентрации и уменьшаются с уменьшением последней; выражения для n и f в данном случае: $n_0 = k_1 c$, или $k_1 c^2$, $f = k_3 c$, между тем g и здесь остается постоянной и равна k_4 . В таком случае для описания процесса более применимы уравнения четырех-ступенчатого метода (11)—(14).

Для исследования этих изменений нам, в первую очередь, следует заниматься изучением эффекта уменьшения n_0 во времени. Эта величина равна, если активные центры получаются благодаря химической реакции, $k_1 c$ или $k_1 c^2$. Величина n_0 , по мере прохождения реакции, т. е. вследствие уменьшения c , постоянно уменьшается, в результате чего темп увеличения числа активных центров увеличивается в меньшей степени, чем это следует из уравнений (7) или (8).

Из уравнения (3), для случая, когда $f - g > 0$, следует, что число активных центров беспрестанно растет. Поскольку $n_0 > 0$, то $\frac{dn}{dt} < (f - g)n$, а если $(t_2 - t_1) \rightarrow \infty$ то решение уравнения: $\frac{dn}{dt} = (f - g)n$, т. е. уравнение

$$n_2 = n_1 e^{(f-g)(t_2-t_1)}$$

становится бесконечным.

При рассмотрении уравнения (4), с учетом уменьшения n_0 во времени, мы можем установить, что оно не приводит к интересным результатам, так как уравнение даже при постоянном значении n_0 не ведет к бесконечному увеличению числа активных центров. Во всяком случае можно показать, что вследствие уменьшения n_0 , для случая когда $t \rightarrow \infty$, $n(t)$ стремится к меньшему предельному значению, по сравнению с предельной величиной полученной из уравнения (8).

(Впрочем можно показать, что эта предельная величина равна нулю, но тот вывод, который в сущности исходит из того, что скорость первичной реакции стремится к нулю и, что реакция обрывается, в зависимости от

концентрации активных центров, является реакцией более высокого порядка, чем реакция разветвления, подробно здесь мною не дается.)

Уравнения (5) и (6) не представляют значительной важности с точки зрения химии (по крайней мере в данный момент), но из них, в сущности, можно прийти к аналогичным выводам, получаемым из уравнений (3) и (4).

В стационарных условиях, функция $f = k_3 c$ и выражение $\Phi = f - g = k_3 c - k_4$ в зависимости от времени, имеет гораздо большее значение чем n_0 . Если $t \rightarrow \infty$ и в связи с этим $c \rightarrow 0$, то это выражение в зависимости от c , имеет тот или иной знак: положительный — если c является большой величиной, и отрицательный — если c мала. (Значение критической концентрации $c_{\text{крит.}} = \frac{k_4}{k_3}$). По методу Семенова уравнением (3) можно характеризовать такие процессы, для которых величина $\Phi = f - g$ положительна, и которые всегда идут со скоростью экспоненциально увеличивающейся до бесконечности, из-за того, что концентрация активных центров стремится к бесконечности. Вышесказанное можно рассмотреть в несколько другом виде с точки зрения четырех-ступенчатого метода. Если процесс, проходящий через разветвление цепи, начинается с достаточно большой начальной концентрацией, то в начале он ведет себя подобно процессам ведущим к взрыву, вследствие сильного увеличения числа активных центров в начале процесса, причём скорость такого процесса тоже сильно возрастает. С понижением концентрации, выражение $f - g = k_3 c - k_4$ становится отрицательным, и начиная с этого момента процесс ведет себя подобно процессам протекающим с постоянным (или почти постоянным) числом активных центров, т. е. по стационарной кинетике. Это утверждение позволяет восполнить пробел между двумя типами процессов — взрывом и стационарной реакцией. Согласно вышесказанному между этими реакциями существует лишь количественная разница: изменение знака выражения $f - g$ в случае взрывов имеет место при относительно низких концентрациях, а в стационарных реакциях при больших концентрациях. Вырожденные взрывы характеризует именно то, что изменение знака происходит не в самом начале и не в самом конце процесса.

Изменение знака в выражении $\Phi = f - g$ указывает и на то, почему некоторые вещества взрываются только тогда, когда реакция проводится при довольно большом значении начального давления или концентрации. Если мы введем в реакцию вещества имеющие значительно меньшие значения давления или же концентрации, по сравнению с вышеуказанными критическими величинами, то выражение $f - g = k_3 c - k_4$, с самого начала, имеет отрицательное значение и следовательно, процесс ведет себя подобно стационарным реакциям.

Фигурирующая в трактовке Семенова величина, играющая роль аналогичную выражению $\Phi = f - g$, тоже может быть использована для случая бимолекулярного обрыва. Однако, из-за различия в порядке констант скорости реакции, в случае бимолекулярного обрыва, выражение $k_3 - k_4$ не учитывает, в желательной степени, реакции обрыва. Поэтому целесообразно описывать скорость реакции обрыва, формально, таким выражением скорости мономолекулярной реакции, константа скорости которой равна $k_4 n$, (Такая трактовка, на самом деле, справедлива для реакций, в которых изменения имеют место в течение короткого периода времени, когда величина n мало меняется.) Выражение $\Phi = f - g$, важное с точки зрения развития цепей, можно дать в этом случае разницей $k_3 c - k_4 n$. Это выражение, по ходу протекания реакции, может менять знак вследствие двух причин: из-за уменьшения c , и увеличения n . Для момента времени, когда имеет место изменение знака, характерно уравнение $n/c = k_3/k_4$.

Кроме разницы $k_3 c - k_4 n$, можно дефинировать еще одну величину типа Φ , характеризующую развитие цепей, а именно, с помощью выражения $q = \sqrt{f^2 + 4gn_0}$ фигурирующего в уравнении (8). Эта величина в уравнении (8), как и величина $f - g$ в уравнении (7), показывает то, что насколько быстро приближается процесс к его окончательному типу. Согласно уравнению (8) — это стационарное состояние.

Чем больше величина $\Phi = \sqrt{f^2 + 4gn_0}$, тем быстрее величина n стремится к соответствующей величине в уравнении (16), характеризующий стационарное состояние. По четырех-ступенчатой схеме, по мере развития реакции, естественно меняется и величина Φ , а именно, уменьшается согласно уравнениям:

$$\Phi(c) = \sqrt{k_3^2 c^2 + 4k_1 k_4 c}, \quad (17a)$$

или

$$\Phi(c) = \sqrt{k_3^2 c^2 + 4k_1 k_4 c^2} = c \sqrt{k_3^2 + 4k_1 k_4}. \quad (17b)$$

Это означает то, что становление процесса стационарным, из-за изменения величин f и n_0 во времени, менее определено, чем это следовало бы ожидать по методу Семенова. Последнее выводится из формулы (8), точнее, из ее более общей формы,

$$n_2 = \frac{f}{2g} + \frac{q}{2g} \operatorname{tgh} \left(\frac{q}{2} (t_2 - t_1) - \operatorname{area} \operatorname{tgh} \frac{2gn_1 + f}{q} \right)$$

согласно которой с уменьшением $\Phi = q$ в предыдущем уравнении, выражение $\frac{2gn_1 + f}{q}$ становится доминирующим по сравнению с членом $\frac{q}{2} (t_2 - t_1)$.

Скорость цепного процесса, при знании числа активных центров, опре-

деляется по методу Семенова согласно уравнению (I). По четырех-ступенчатой схеме эта величина дается уравнением:

$$w = k_2 c n. \quad (13)$$

Сравнивая эти уравнения получаем:

$$\tau = \frac{1}{k_2 c}, \quad (14)$$

т. е. среднее время жизни активных молекул (точнее, средний промежуток времени с момента их образования до вступления в реакцию) можно выразить через константу скорости и концентрацию вещества.

Далее я хочу показать подобное сравнение, описанное выше в общих чертах, на конкретном примере разложения хлормоноксида [3]. Реакция начинается бимолекулярным разложением, обрыв тоже идет по бимолекулярной реакции. Вследствие этого величину $f-g$, характеризующую развитие цепей, можно дать разницей $k_3 c - k_4 n$. Значения последней даны в нижеследующих таблицах. (Φ_4 — величина Φ , рассчитанная по четырех-ступенчатому методу, Φ_s по методу Семенова.

При составлении таблиц значения $\Phi_4 = k_3 c - k_4 n$ я взял из сообщений З. Сабо, Φ_s рассчитал из тангенса угла наклона (начального участка) кривой $\ln w_t = \ln C + \Phi_s t$, полученной из зависимости $w_t = C e^{\Phi_s t}$. Согласно таблицам, Φ_s могут быть рассмотрены как средние значения Φ_4 , полученные из разности $k_3 c - k_4 n$, причем с повышением температуры это относится к все более начальной фазе реакции (100—110—120° С). При температурах 130 и 140° С уже нет возможности вычислить Φ_s по зависимости $\ln w_t = \ln C + \Phi_s t$, так как прямой начальный участок функции $\ln w_t = f(t)$ сокращается до нуля, и уже первые точки попадают на кривой участок.

Впрочем, таблицы наглядно показывают уменьшение во времени выражения $\Phi_4 = k_3 c - k_4 n$ и изменение его знака в ходе реакции.

Из вышесказанного можно сделать следующий вывод: З. Сабо, методом четырех-ступенчатого механизма, по сути дела не отличным от Семенова путем, пытается истолковать ход цепных реакций, но его метод является усовершенствованием и уточнением метода Семенова, так как уравнения (3)—(6), описывающие развитие цепей, могут быть применены лишь к начальной фазе реакции, а уравнения четырех-ступенчатого механизма действительны для всего хода реакции.

Автор выражает благодарность профессору З. Сабо за то, что он обратил внимание автора на учение механизма цепных реакций, давал ценные советы и оказал большую помощь в проведении этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Семенов Н. Н.: Цепные реакции, л., ОНТИ, (Госхимтехиздат 1934).
- [2] Szabó, Z.: Magy. Tud. Akad. Kém. Oszt. Közl., **1**, 11 (1952);
Szabó, Z. G.: Trans. Faraday Soc., **55**, 1127 (1959);
Szabó, Z. G., T. Bérces, P. Huhn: Trans. Faraday Soc., **55**, 1129 (1959);
Szabó, Z. G., P. Huhn, F. Márta: Trans. Faraday Soc., **55**, 1131 (1959).
- [3] Beavear, J. J., B. Stieger: Z. physik. Chem., **B 12**, 93 (1931).

FOUR-STAGE MECHANISM OF CHAIN RECTIONS. IV. TREATMENT OF CHAIN REACTIONS BY THE METHOD OF THE FOUR-STAGE MECHANISM AND SEMENOV'S THEORY

By P. Huhn

The four-stage mechanism takes into consideration the development of the chain by representing the reaction categories, initiation, chain-branching and termination, by their rate-determining process. In the induction period the method coincides with SEMENOV more general theory, but it describes the reaction in the stationary period, too. The present work gives a short comparison of the two treatments using the kinetical data of the thermal decomposition of chlorine oxide.

100°C				
а) 412,8 мм			б) 407,0 мм	
<i>t</i> (мин.)	<i>k</i> _{3с} — <i>k</i> _{4п}	<i>Φ</i> _с	<i>k</i> _{3с} — <i>k</i> _{4п}	<i>Φ</i> _с
0	0,0330	0,0239	0,0334	0,0250
20 — 24	0,0321		0,0324	
40 — 44	0,0307		0,0308	
60 — 64	0,0282		0,0281	
80 — 84	0,0244		0,0239	
100 — 104	0,0191		0,0183	
120 — 124	0,0130		0,0121	
140 — 144	0,0087		0,0064	
160 — 164	0,0029		0,0022	

110°C								
а) 490,4 мм			б) 390,0 мм			в) 298,0 мм		
<i>t</i> (мин.)	<i>k</i> _{3с} — <i>k</i> _{4п}	<i>Φ</i> _с	<i>t</i> (мин.)	<i>k</i> _{3с} — <i>k</i> _{4п}	<i>Φ</i> _с	<i>t</i> (мин.)	<i>k</i> _{3с} — <i>k</i> _{4п}	<i>Φ</i> _с
0	0,0613	0,0432	0	0,0519	0,0401 (0,0440)*	0	0,0387	0,0355
20 — 24	0,0593		9 — 12	0,0504		20 — 24	0,0368	
40 — 44	0,0389		21 — 24	0,0476		40 — 44	0,0326	
60 — 64	0,0150		30 — 36	0,0435		60	0,0275	
80 — 84	— 0,0107		48 — 54	0,0322		80	0,0183	
100 — 104	— 0,0066		66 — 72	0,0172		100	0,0098	
			84 — 90	0,0047		120	0,0030	
			102 — 108	0,0022		140	— 0,0006	
						160	— 0,0037	

* Семенов, введением подходящих единиц времени и скорости, преобразует единичные кривые скорости так, чтобы их начальный отрезок совпадал с кривой скорости, характеризованной данными „110° и 399 мм“. Из этой кривой он определяет $\Phi = 0,0440$.

120°C

а) 500,0 мм			б) 383,2 мм		в) 282,8 мм			г) 200,4 мм		
t МИН.	$k_{3c} - k_{4n}$	Φ_s	$k_{3c} - k_{4n}$	Φ_s	t МИН.	$k_{3c} - k_{4n}$	Φ_s	t МИН.	$k_{3c} - k_{4n}$	Φ_s
0	0,125	0,114	0,0996	0,0990	0	0,0707	0,0769	0	0,0421	0,0401
5	0,121		0,0968		10	0,0673		9	0,0411	
10	0,111		0,0916		20	0,0604		18	0,0396	
15	0,095		0,0838		30	0,0497		30	0,0365	
20	0,072		0,0721		40	0,0337		42	0,0319	
25	0,047		0,0574		50	0,0177		54	0,0256	
30	0,023		0,0407		60	0,0055		66	0,0190	
35	0,007		0,0245		70	-0,0024		78	0,0129	
40	-0,005		0,0113		80	-0,0065		90	0,0069	
45			-0,0011					102	0,0023	
		-0,0046						114	-0,0009	

130°C

а) 436,0 мм		б) 296,1 мм		в) 207,6 мм	
t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$
0	0,161	0	0,1007	0	0,0685
2,5	0,156	5	0,0958	5	0,0663
5	0,146	10	0,0859	10	0,0623
10	0,111	15	0,0713	15	0,0563
15	0,0646	20	0,0526	20	0,0488
20	0,0259	25	0,0340	25	0,0401
25	0,0034	30	0,0187	30	0,0308
		35	0,0072	35	0,0220
		40	0,0001	40	0,0144
				50	0,0033
				60	-0,0022

 Φ_s рассчитать невозможно.

150°C

а) 372,0 мм		б) 176,0 мм		в) 140,6 мм		г) 132,0 мм	
t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$	t мин.	$k_{3c} - k_{4n}$
0	0,2604	0	0,0880	0	0,0703	0	0,0660
1,5	0,2524	3	0,0837	4	0,0679	4,5	0,0635
3	0,2345	6	0,0757	8	0,0631	9	0,0586
4,5	0,2059	9	0,0647	12	0,0562	13,5	0,0514
6	0,1689	12	0,0521	16	0,0476	18	0,0426
7,5	0,1283	15	0,0395	20	0,0381	22,5	0,0332
9	0,0900	18	0,0280	24	0,0289	27	0,0243
10,5	0,0580	21	0,0185	28	0,0207	31,5	0,0166
12	0,0336	24	0,0110	32	0,0138	36	0,0104
				36	0,0084	40,5	0,0057
				40	0,0043		

 Φ_s рассчитать невозможно.